

**FR2798662A1: POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)
ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION**

③ <u>Derwent Title</u> :	Poly(silylene ethynylene phenylene ethynylene) polymer with terminal groups derived from a chain limiting agent is prepared by reacting a Grignard reagent and a chain limiter with a dihalide and hydrolysing [Derwent Record]				
③ <u>Country</u> :	FR France				
③ <u>Kind</u> :	A1 Application, First Publication ¹ (See also: FR2798662B1)				
 High Resolution					
③ <u>Inventor</u> :	BUVAT PIERRICK; LEVASSORT CHRISTIAN; JOUSSE FRANCK;				
③ <u>Assignee</u> :	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE France News, Profiles, Stocks and More about this company				
③ <u>Published</u> :	2001-03-23 / 1999-09-16				
③ <u>Filed</u> :					
③ <u>Application Number</u> :	FR1999000011583				
③ <u>IPC Code</u> :	IPC-7: C08G 77/60 ;				
③ <u>ECLA Code</u> :	C08G77/60;				
③ <u>Priority Number</u> :	1999-09-16 FR1999000011583				
③ <u>INPADOC Legal Status</u> :	None Get Now: Family Legal Status Report				
③ <u>Family</u> :	<u>PDF</u>	<u>Publication</u>	<u>Pub. Date</u>	<u>Filed</u>	<u>Title</u>
	<input type="checkbox"/>	WO0119899A1	2001-03-22	2000-09-15	POLY(SILYLENEETHYNYLENE PHENYLENEETHYNYLENE) AND METHODS FOR PREPARING SAME
	<input type="checkbox"/>	US6703519	2004-03-09	2002-03-15	Poly (ethynylene phenylene ethynylene silylene)s and method for preparation thereof
	<input checked="" type="checkbox"/>	JP2003509557T2	2003-03-11	2000-09-15	POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES) ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION
	<input checked="" type="checkbox"/>	FR2798662B1	2002-01-18	1999-09-16	POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES) ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION
	<input checked="" type="checkbox"/>	FR2798662A1	2001-03-23	1999-09-16	POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES) ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION
	<input type="checkbox"/>	EP1226203A1	2002-07-31	2000-09-15	POLY(SILYLENEETHYNYLENE PHENYLENEETHYNYLENE) AND METHODS FOR

				PREPARING SAME
<input checked="" type="checkbox"/>	CA2384589AA	2001-03-22	2000-09-15	POLY(SIYLENEETHYNYLENE) PHENYLENEETHYNYLENE) AND METHODS FORPREPARING SAME
7 family members shown above				

[? Forward
References:](#)

[Go to Result Set: Forward references \(1\)](#)

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
	US6919403	2005-07-19	Levassort; Christian	Commissariat a	

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 798 662

(21) N° d'enregistrement national :
99 11583

(51) Int Cl⁷ : C 08 G 77/60

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16.09.99.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.03.01 Bulletin 01/12.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de caractère scientifique technique et industriel — FR.

(72) Inventeur(s) : BUVAT PIERRICK, LEVASSORT
CHRISTIAN et JOUSSE FRANCK.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : BREVATOME.

(54) POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES) ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION.

(57) Polymères thermostables de poly (éthynylène phénylène éthynylène silylène) de masse moléculaire déterminée portant en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne.

Procédés de préparation de ces polymères, produits durcis obtenus par traitement thermique de ces polymères, et matrices pour composites comprenant ces polymères.

FR 2 798 662 - A1



**POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)
ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION**

DESCRIPTION

5

La présente invention a trait à des polymères de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) de masse moléculaire déterminée, à des procédés de préparation desdits polymères et aux produits durcis susceptibles 10 d'être obtenus par traitement thermique desdits polymères. Les polymères selon l'invention peuvent notamment être utilisés dans des matrices pour composites.

Le domaine technique de la présente invention peut 15 être défini comme celui des plastiques thermostables, c'est-à-dire des polymères pouvant résister à des températures élevées pouvant atteindre par exemple jusqu'à 600°C.

Les besoins industriels en de tels plastiques 20 thermostables ont énormément augmenté dans les dernières décennies en particulier dans le domaine électronique et aérospatial.

De tels polymères ont été développés pour remédier aux défauts des matériaux précédemment utilisés dans 25 des applications similaires.

En effet, on sait que les métaux tels que le fer, le titane et l'acier sont thermiquement très résistants, mais ils sont lourds. L'aluminium est léger mais peu résistant à la chaleur à savoir jusqu'à 30 environ 300°C. Les céramiques telles que le SiC, le Si₃N₄ et la silice sont plus légères que les métaux et

très résistantes à la chaleur mais elles ne sont pas moulables. C'est la raison pour laquelle de nombreux plastiques ont été synthétisés qui sont légers, moulables et ont de bonnes propriétés mécaniques ; ce 5 sont pour l'essentiel des polymères à base de carbone.

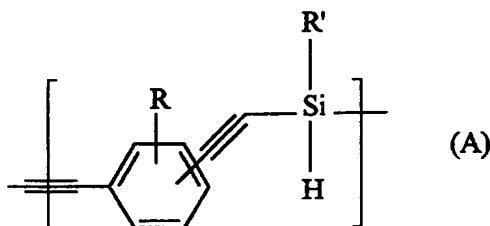
Les polyimides ont la plus haute résistance à la chaleur de tous les plastiques avec une température de déformation thermique de 460°C, cependant ces composés qui sont répertoriés comme étant les plus stables 10 connus actuellement sont très difficiles à mettre en oeuvre. D'autres polymères tels que les polybenzimidazoles, les polybenzothiazoles et les polybenzoxazoles ont une résistance à la chaleur encore supérieure à celle des polyimides mais ils ne 15 sont pas moulables et ils sont inflammables.

Les polymères à base de silicium tels que les silicones ou les carbosilanes ont également été très étudiés. Ces derniers tels que les composés de poly(sylylène éthynylène) sont généralement utilisés en 20 tant que précurseurs de céramique de type carbure de silicium SiC, composés de réserve et matériaux conducteurs.

Il a été montré récemment dans le document [4] que le poly[(phényl silylène) éthynylène-1,3-phénylène 25 éthynylène] (ou MSP) préparé par un procédé de synthèse impliquant des réactions de polymérisation par déhydrocouplage entre le phénylsilane et le m-diéthynylbenzène présentait une stabilité thermique remarquablement élevée. Cela est confirmé dans le 30 document [1] qui met en évidence de manière plus générale les excellentes propriétés de stabilité

thermique des poly(silylène éthynylène phénylène éthynylènes) qui comportent un motif répétitif représenté par la formule suivante (A) :

5



10

La synthèse des polycarbosilanes comportant une fonction silane et un diéthynylbenzène par des procédés classiques à catalyseurs métalliques conduit à des 15 polymères de faible pureté contenant des traces importantes de catalyseur métalliques nuisant grandement à leurs propriétés thermiques.

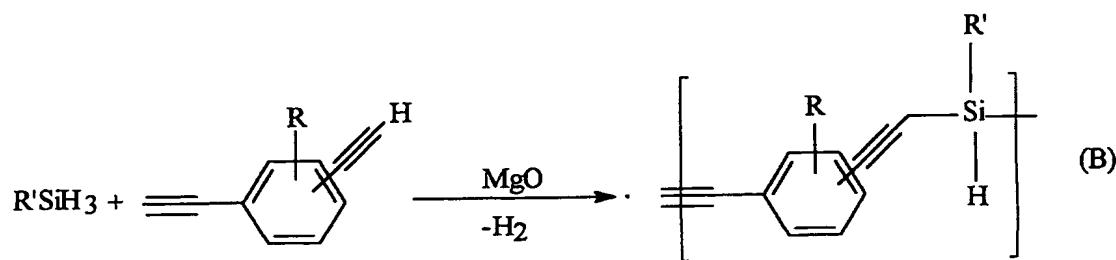
D'autres procédés de synthèse améliorés sont présentés dans le document [2] : il s'agit de synthèses 20 catalysées par du palladium mais qui ne s'appliquent en fait qu'à un nombre très limité de polymères spécifiques dans lesquelles le silicium porte par exemple deux groupes phényle ou méthyle.

En particulier, on notera que les composés dont le 25 motif répétitif a été décrit plus haut par la formule (A) ne peuvent pas être synthétisés par ce procédé. Or, il se trouve que les liaisons SiH de tels composés particulièrement difficiles à obtenir sont très intéressantes puisqu'elles sont extrêmement réactives 30 et peuvent donner lieu à de multiples réarrangements et réactions.

Un autre procédé de déhydrocouplage croisé de silanes avec des alcynes en présence d'un système catalytique à base de chlorure de cuivre et d'une amine est décrit dans le document [3]. Ce procédé est cependant également limité à quelques polymères et aboutit à des composés dont la structure est partiellement réticulée et le poids moléculaire moyen en masse très élevé (10^4 à 10^5). Ces défauts structuraux affectent gravement aussi bien les propriétés de solubilité que les propriétés thermiques de ces polymères.

Un autre procédé de synthèse visant à remédier aux inconvénients des procédés décrits ci-dessus, et à préparer des composés purs, sans traces de métaux, et aux propriétés, notamment de stabilité thermique, excellentes et bien définies a été proposé dans le document [4] déjà mentionné ci-dessus. Ce procédé permet essentiellement la synthèse des composés de formule (A) ci-dessus dans laquelle le silicium porte un atome d'hydrogène. Le procédé selon [4] est une polycondensation par déshydrogénéation d'un hydrosilane fonctionnalisé avec un composé de type diéthynyle en présence d'un oxyde métallique tel que MgO selon le schéma réactionnel (B) suivant :

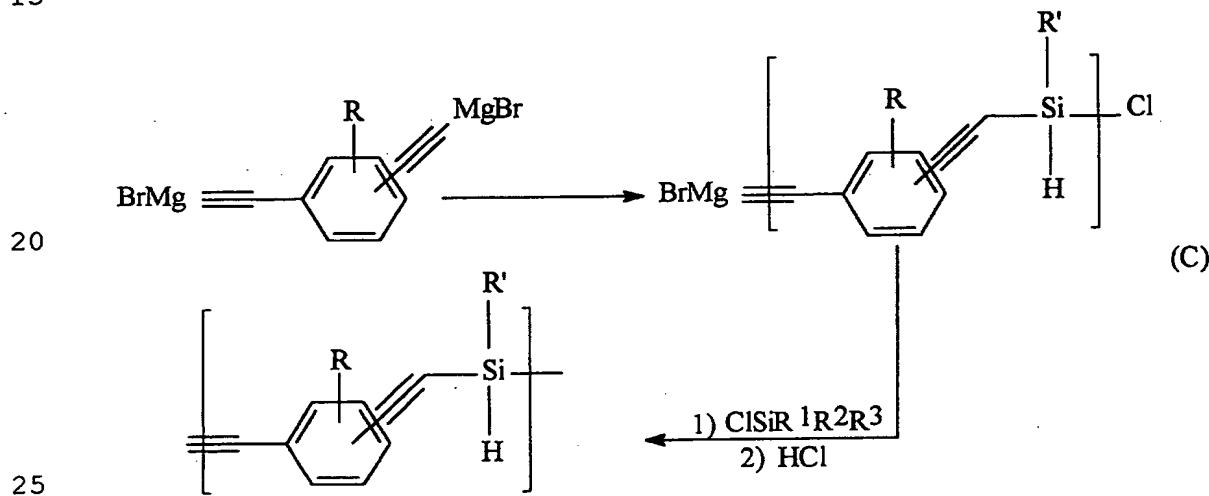
25



5 Ce procédé conduit à des polymères faiblement réticulés avec, comme représenté plus haut, une excellente stabilité thermique, mais dont la distribution en masse est cependant très large.

10 Dans une autre publication plus récente [1], les mêmes auteurs ont préparé une série de polymère comportant le motif $-\text{Si}(\text{H})-\text{C}\equiv\text{C}-$ par le procédé (B) et par un autre procédé plus avantageux, impliquant la réaction de condensation de dichlorosilane et de réactifs organomagnésiens puis la réaction du produit obtenu avec un monochlorosilane suivi d'une hydrolyse selon le schéma réactionnel suivant (C) :

15



30 Au contraire du procédé (B), le procédé (C) permet d'obtenir des polymères sans défauts structuraux avec de bons rendements et une faible distribution des masses.

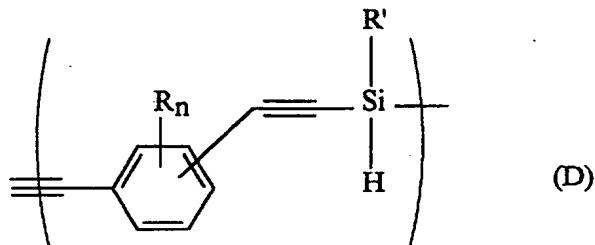
Les composés obtenus par ce procédé sont parfaitement purs et présentent des propriétés thermiques parfaitement caractérisées. Ce sont des polymères thermoplastiques réticulables.

5 Ce document divulgue également la préparation des polymères mentionnés ci-dessus renforcés par des fibres de verre, de carbone ou de la SiC.

Un brevet relatif à des polymères comprenant le motif répétitif très général (D) :

10

15



dans laquelle R et R' concernent de nombreux groupes connus en chimie organique, a été accordé aux auteurs 20 des documents [1] et [4], il s'agit du document EP-B1-0 617 073 (correspondant au brevet américain US-A-5,420,238).

Ces polymères sont préparés essentiellement par le procédé du schéma (C) et éventuellement par le procédé 25 du schéma (B), et ils présentent une masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 1 000 000. Ce document décrit également des produits durcis à base de ces polymères et leur préparation par un traitement thermique. Il est indiqué que les polymères de ce document peuvent servir 30 en tant que polymère thermostable, polymère résistant au feu, polymère conducteur, matériau pour éléments

électroluminescents et linéaires. En fait, il apparaît que de tels polymères sont essentiellement utilisés comme précurseurs organiques de céramiques.

5 L'excellente stabilité thermique des polymères préparés notamment dans le document EP-B1-0 617 073 les rend susceptibles de constituer la résine formant la matrice organique de matériaux composites thermostables à matrices organiques.

10 De nombreuses techniques de réalisation de composites existent.

D'une façon très générale, les différents procédés font appel à des techniques d'injection, (notamment RTM), ou à des techniques de compactage de préimprégnés.

15 Les préimprégnés sont des demi-produits, de faible épaisseur, constitués de fibres imprégnées de résine. Les préimprégnés qui sont destinés à la réalisation de structure composites hautes performances, contiennent au moins 50% de fibre en volume.

20 Aussi, lors de la mise en oeuvre, la matrice devra présenter une faible viscosité pour pénétrer la nappe renforçante et imprégner correctement la fibre afin d'éviter sa distorsion et lui conserver son intégrité. Les fibres de renforcement sont imprégnées soit par une 25 solution de résine dans un solvant approprié, soit par la résine pure à l'état fondu, c'est la technique dite du "hot melt". La technologie de fabrication des préimprégnés à matrice thermoplastique est gouvernée de manière importante par la morphologie des polymères.

30 Le moulage par injection est un procédé qui consiste à injecter la résine liquide dans le renfort

textile positionné au préalable dans l'empreinte constituée par le moule et le contre-moule. Le paramètre le plus important est la viscosité qui doit se situer entre 100 et 1000 mPa.s à la température 5 d'injection qui est généralement de 50 à 250°C.

Pour ces deux techniques, la viscosité est donc le paramètre critique qui conditionne l'aptitude du polymère à être mis en oeuvre.

Or, les polymères amorphes correspondent à des 10 macromolécules dont la structure squelettique est totalement désordonnée. Ils sont caractérisés par leur température de transition vitreuse (Tg) correspondant au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Au-delà de la Tg, les thermoplastiques se caractérisent 15 toutefois par une grande résistance au fluage.

Les polymères préparés dans le document EP-B1-0 617 073 sont des composés qui se présentent sous forme de poudre. Les inventeurs ont pu montré, en reproduisant les synthèses décrites dans ce document 20 que les polymères préparés produiraient des températures de transition vitreuse voisines de 50°C.

Avant cette température, la viscosité du polymère est infinie et au-delà de cette température, la viscosité décroît au fur et à mesure que la température 25 est augmentée.

Cependant, cette chute de viscosité n'est pas suffisante pour que le polymère puisse être mis en oeuvre par des procédés classiquement utilisés dans le monde des composites tels que RTM et préimprégnation 30 déjà décrits plus haut.

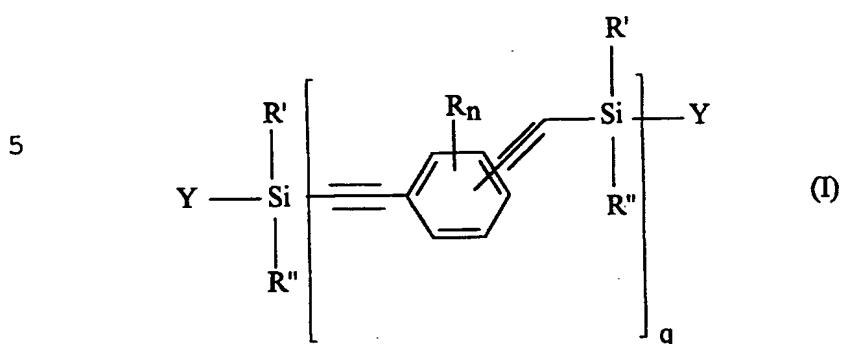
Il existe donc un besoin pour un polymère de structure analogue à ceux décrits dans le brevet EP-B1-0 617 073, c'est-à-dire présentant toutes leurs propriétés avantageuses, notamment la stabilité thermique mais dont la viscosité soit suffisamment faible pour qu'ils puissent être mis en oeuvre, manipulables, "processables" à des températures par exemple de 100 à 120°C qui sont les températures couramment utilisées dans les techniques d'injection ou d'imprégnation.

Le but de l'invention est de fournir des polymères qui répondent entre autres à ces besoins qui ne présentent pas les défauts, inconvénients, limitations et désavantages des polymères de l'art antérieur tel que représenté en particulier par le document EP-B1-0 617 073, et qui résolvent les problèmes de l'art antérieur.

Le but de l'invention est encore de fournir un procédé qui permette de préparer lesdits polymères.

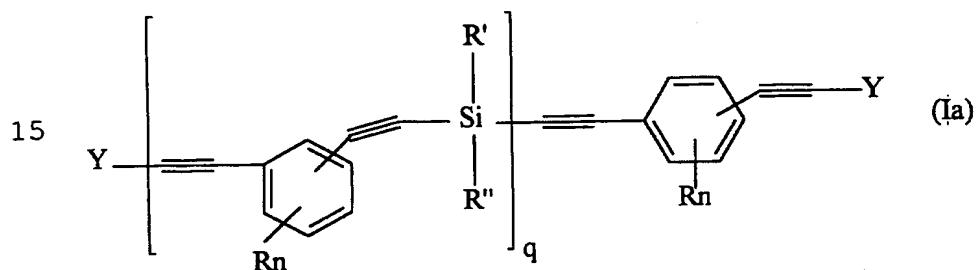
Ce but, et d'autres encore sont atteints conformément à l'invention par un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) de masse moléculaire déterminée, dans lequel ledit polymère porte en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (I) suivante :

10



10

ou à la formule (Ia) suivante :



20 dans lesquelles le groupe phénylène du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p, R représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ramifié ou cyclique) ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone tel qu'un groupe phénoxy, un groupe phénoxy substitué ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel que le 25 groupe 3,5-diméthylphénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ramifié ou cyclique) ayant de 2 à 20 atomes 30

de carbone (tel que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle, propargyle et phényléthynyle), un groupe aromatique ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel que 5 phényle, tolyle, et mésityle), un groupe amino, un groupe amino disubstitué ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que 10 silyle, disilanyle ($-Si_2H_5$), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle), un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alcoxy (tels que 15 méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes phénoxy substitués, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 et q est un nombre entier de 1 à 40 ; R' et R'' qui 20 peuvent être identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone ou un groupe aromatique ayant de 6 à 25 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R' et R'' pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alcoxy, des groupes anyloxy, des groupes phénoxy, des groupes phénoxy substitués, des groupes 30 amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de ces groupes ont déjà été

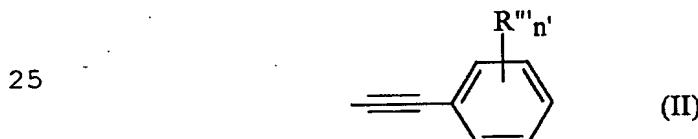
cités ci-dessus pour R ; Y représente un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne.

Les polymères selon l'invention ont une structure sensiblement analogue à celle des polymères du document 5 EP-B1-0 617 073 à l'exception fondamentale, toutefois, de la présence en bout de chaîne des groupes Y issus d'un agent limiteur de chaîne.

Cette différence structurale n'a que très peu d'influence sur les propriétés avantageuses de ces 10 polymères en particulier les propriétés de stabilité thermique du polymère qui ne sont quasiment pas affectées. Par contre, la présence en bout de chaîne de ce groupe a précisément pour effet que le polymère de formule (I) ou (Ia) a une longueur et donc une masse 15 moléculaire déterminées, parfaitement définies.

Par conséquent, ce polymère (I) ou (Ia) a également des propriétés rhéologiques parfaitement définies et modulables.

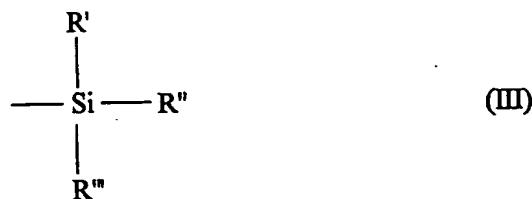
La nature du groupe Y dépend de la nature de 20 l'agent limiteur de chaîne dont il est issu, Y pourra, dans le cas des polymères de formule (I), représenter un groupe de formule (II) :



dans laquelle R'' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la 30 même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier.

Ou alors Y pourra, dans le cas des polymères de formule (Ia), représenter un groupe de formule (III) :

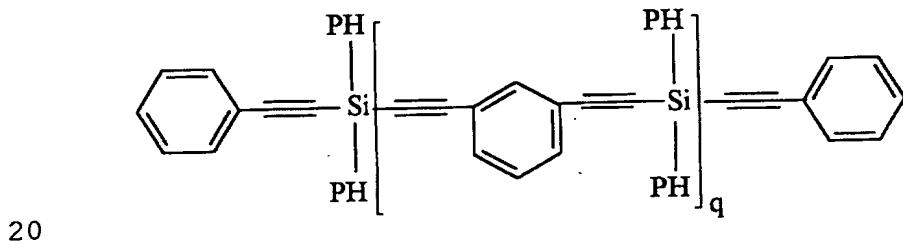
5



10 dans laquelle R', R'' et R''' qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà donnée ci-dessus.

Un polymère particulièrement préféré de formule (I) selon l'invention répond à la formule suivante :

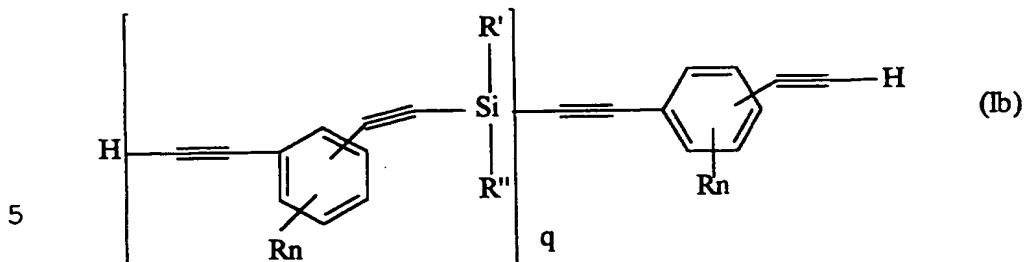
15



où q est un nombre entier de 1 à 40 et PH représente un groupe phényle.

L'invention a également trait à des polymères de masse moléculaire déterminée, susceptibles d'être obtenus par hydrolyse des polymères de formule (Ia) et répondant à la formule (Ib) suivante :

30



dans laquelle R, R', R'', n et q ont la signification déjà donnée ci-dessus.

10 La masse moléculaire des polymères (I), (Ia) et (Ib) selon l'invention est parfaitement définie et la longueur du polymère et donc sa masse moléculaire peut être facilement contrôlée par des ajouts dosés de limiteur de chaîne dans le mélange réactionnel se reflétant par des proportions variables de groupe Y dans le polymère.

15 Ainsi, selon l'invention le rapport molaire des groupes Y de bout de chaîne aux motifs répétitifs éthynylène phénylène éthynylène silylène est-il généralement de 0,01 à 1,5. De préférence, ce rapport est de 0,25 à 1.

20 De même selon l'invention, la proportion molaire des groupes Y de bout de chaîne est généralement de 1 à 60 et de préférence de 20 à 50% du polymère de formule (I) ou (Ia).

25 La masse moléculaire moyenne en nombre des polymères (I), (Ia) et (Ib) selon l'invention, qui est parfaitement définie, est généralement de 400 à 5000 et la masse moléculaire moyenne en poids est de 600 à 30 10 000.

Ces masses étant déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) à partir d'un étalonnage polystyrène.

Selon l'invention, la maîtrise de la masse moléculaire des polymères qui se situe généralement dans la gamme précitée ci-dessus permet de maîtriser parfaitement la viscosité des polymères.

Ainsi, les viscosités des polymères selon l'invention se situent dans une gamme de valeurs de 0,1 à 1000 mPa.s, pour des températures allant de 20 à 160°C, à l'intérieur de la gamme de masses mentionnée ci-dessus.

La viscosité dépend aussi de la nature des groupements portés par les cycles aromatiques et le silicium. Ces viscosités qui ne peuvent être obtenues avec les polymères de l'art antérieur sont totalement compatibles avec les techniques classiques de préparation des composites.

Selon l'invention, il est ainsi possible de modifier à volonté en fonction des contraintes technologiques de mise en oeuvre du composite, la viscosité du polymère.

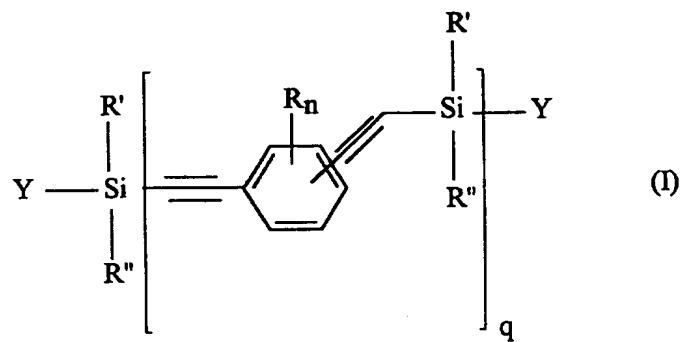
La viscosité est par ailleurs liée à la température de transition vitreuse (Tg). La température de transition vitreuse des polymères selon l'invention sera donc généralement de - 150 à + 10°C ce qui est très inférieur à la température de transition vitreuse des polymères de l'art antérieur.

L'invention concerne en outre un premier procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) de masse moléculaire

déterminée portant en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (I) suivante :

5

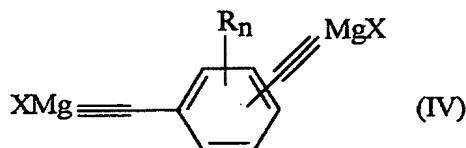
10



15 dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p, et R, R', R'', Y, n et q ont la signification déjà donnée ci-dessus.

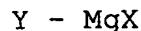
Ledit procédé comprenant la réaction d'un mélange d'un réactif de Grignard de formule générale (IV) :

20



25 dans laquelle le groupe phénylène peut être dans la forme o, m ou p, et R, et n ont la signification indiquée ci-dessus pour la formule (I), et X représente un atome d'halogène tel que Cl Br ou I, et d'un agent limiteur de chaîne de formule :

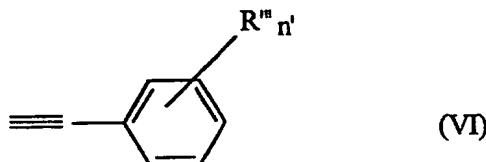
30



(V)

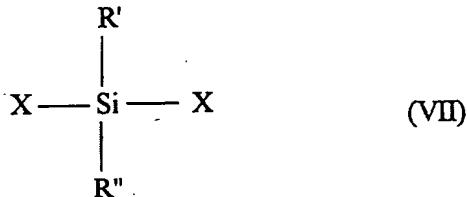
X ayant la signification déjà donnée ci-dessus, et Y est un groupe choisi parmi les groupes de formule :

5



10 dans laquelle R'' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier ;
 avec un dihalogénure (dihalogénosilane) de formule générale (VII) :

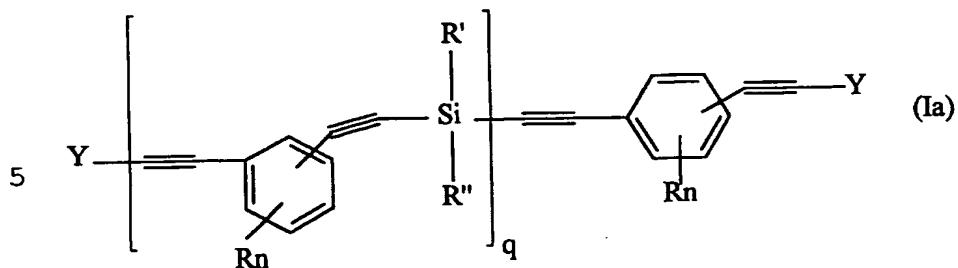
15



20

dans laquelle R', et R'' identiques ou différents, et X ont la signification déjà indiquée ci-dessus, en présence d'un solvant aprotique, puis une étape d'hydrolyse pour donner le polymère final de formule 25 (I).

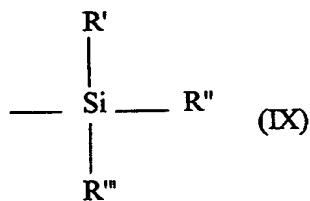
Une variante du premier procédé selon l'invention permet de préparer un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) de formule (Ia) :



10 dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif
 15 central peut être dans la forme o, m, ou p, et R, R',
 R'', Y, q et n ont la signification déjà donnée
 ci-dessus ; ledit procédé comprenant la réaction d'un
 réactif de GRIGNARD de formule générale (IV) ci-dessus,
 et du mélange d'un agent limiteur de chaîne de
 20 formule :



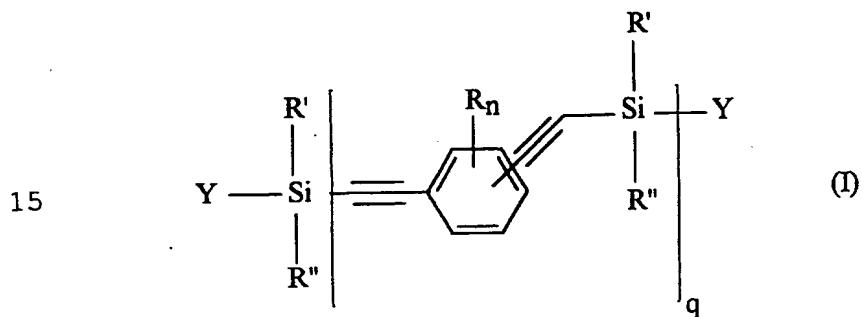
20 dans laquelle X a déjà été défini plus haut et Y est
 25 choisi parmi les groupes de formule :



30 dans laquelle R', R'' et R''' identiques ou différents,
 ont la signification déjà donnée ci-dessus, et d'un
 dihalogénure de formule générale (VII) déjà indiquée
 plus haut, en présence d'un solvant aprotique, pour
 donner le polymère final de formule (Ia).

Le premier procédé de l'invention, dans cette variante, peut, en outre, également, comprendre une étape finale d'hydrolyse pour donner le polymère de formule (Ib) déjà mentionnée ci-dessus.

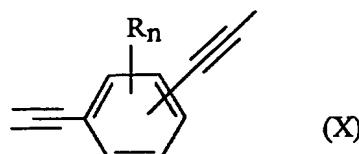
5 L'invention concerne également un second procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), de masse moléculaire déterminée, portant en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant
10 à la formule (I) suivante :



dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif
20 central peut être dans la forme o, m ou p, et R, R', R'', Y, n et q ont la signification déjà donnée ci-dessus.

L'édit procédé comprenant la réaction d'un mélange d'un composé de formule (X) :

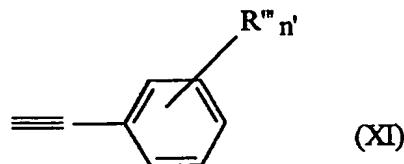
25



30

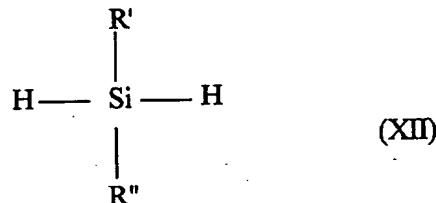
dans laquelle le groupe phénylène peut être dans la forme o, m, ou p et R et n ont la signification déjà indiquée ci-dessus pour la formule (I), et d'un agent limiteur de chaîne de formule (XI) :

5



10 dans laquelle R''' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n'a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier avec un composé de formule (XII) :

15

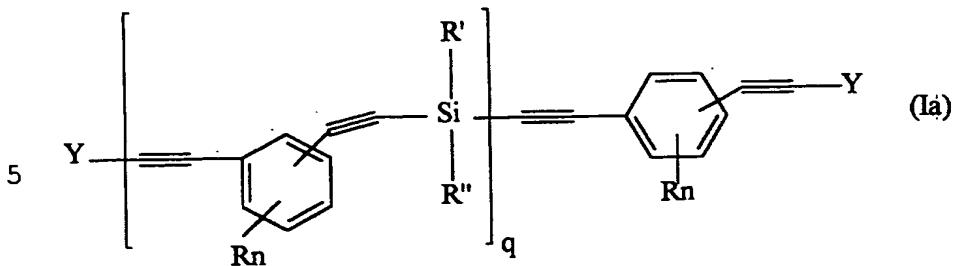


20

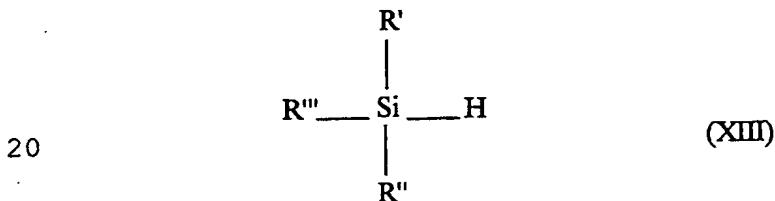
dans laquelle R' et R'' qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà mentionnée ci-dessus, en présence d'un oxyde de métal basique pour donner le composé final de formule (I).

25

Une variante du second procédé selon l'invention permet de préparer un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) de formule (Ia) :



10 dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif
 central peut être dans la forme, o, m ou p, et R, R',
 R'', Y, q et n ont la signification déjà donnée
 ci-dessus ; ledit procédé comprenant la réaction d'un
 composé de formule (X) déjà mentionné ci-dessus, avec
 un mélange d'un agent limiteur de chaîne
 15 (monohydrosilane) de formule (XIII) :



25 dans laquelle R', R'', R''' identiques, ou différents
 ont la signification déjà donnée ci-dessus, et d'un
 composé de formule (XII) déjà mentionné ci-dessus, en
 présence d'un oxyde de métal basique pour donner le
 composé final de formule (Ia).

30 Le second procédé de l'invention, dans cette
 variante peut, en outre, comprendre une étape finale
 d'hydrolyse pour donner le polymère de formule (Ib)
 déjà mentionné ci-dessus.

Selon l'invention, et de manière surprenante, le contrôle des masses des polymères de formule (I), (Ia) et (Ib) est obtenu par ajout dans le milieu réactionnel d'une espèce réactive encore appelée agent limiteur de chaîne qui vient bloquer la réaction de polymérisation sans affecter le rendement global de la réaction.

Cette espèce réactive est généralement un analogue de l'un des réactifs principaux, mais qui ne porte qu'une seule fonction permettant le couplage. Lorsque cette espèce est introduite dans la chaîne du polymère, la croissance est arrêtée.

En effectuant des ajouts dosés de limiteur de chaîne, on peut selon l'invention facilement contrôler la longueur du polymère et par voie de conséquence, sa viscosité.

Le principe fondamental aussi bien du premier procédé selon l'invention que du second procédé selon l'invention, à savoir le contrôle de la masse moléculaire et donc de la viscosité du polymère par ajout au mélange réactionnel d'un agent limiteur de chaîne est identique.

Le même principe pourrait s'appliquer avec de légères adaptations aux autres procédés de synthèse possibles pour les polymères de formule (I) ou (Ia).

Que ce soit dans le premier procédé ou dans le second procédé, la longueur du polymère et donc sa masse moléculaire et par voie de conséquence sa viscosité sont en corrélation directe avec pourcentage molaire d'agent limiteur de chaîne (voir figure 1). Ce pourcentage molaire est défini par le rapport en mole de l'agent limiteur de chaîne sur le total des moles

d'agent limiteur de chaîne et de composés diacétylénique de formule (IV) ou (X) \times 100. Ce pourcentage peut aller de 1 à 60 %, de préférence de 20 à 50%.

5 Il n'existait dans la littérature, en particulier dans les documents cités plus haut ; aucune indication relative au contrôle, à la maîtrise, des masses moléculaires des polymères du type poly(silylène éthynylène) et a fortiori il n'y avait dans les 10 documents de l'art antérieur aucune mention d'une relation liant la distribution des masses moléculaires aux viscosités de ces polymères.

Ainsi donc, le fait de choisir d'introduire un limiteur de chaîne dans le mélange de synthèse des polymères afin d'en contrôler la masse moléculaire 15 n'est ni divulgué ni suggéré dans l'art antérieur.

Dans le cas du procédé de synthèse mettant en jeu un oxyde métallique tel qu'il est décrit dans les documents [1], [4] et le brevet EP-B1-0 617 073 et qui 20 correspond sensiblement au second procédé de préparation selon l'invention, la masse moléculaire est liée au degré d'activation du catalyseur [4]. Celui-ci étant fortement hygroscopique, il est très difficile de prévoir les masses moléculaires a priori. Moins le 25 catalyseur est activé et plus les masses sont faibles, mais cette baisse s'accompagne d'une baisse significative du rendement de la réaction de polymérisation. Par ailleurs, la distribution peut s'avérer si large que plusieurs fractions de masse 30 différentes peuvent être isolées par fractionnement sélectif.

Dans le cas de la synthèse par voie magnésienne décrite dans le document [1] et le brevet susmentionné et qui correspond sensiblement au premier procédé de préparation selon l'invention, il est bien évident que 5 les masses moléculaires seront gouvernées par la nature et la quantité de solvant de même que par la température de réaction. Cependant, ces paramètres sont très délicats à optimiser, et ne permettent pas de faire varier de façon significative la gamme de masse. 10 Par ailleurs, la baisse des masses s'accompagne inéluctablement d'une importante baisse de rendement de la réaction. Enfin, la distribution des masses est également influencée par la stoechiométrie de la réaction. Dans le cas de la synthèse par voie 15 magnésienne, ce paramètre ne sera pertinent que si l'un des deux réactifs est en très large excès, ce qui aura pour conséquence de fortement limiter le rendement.

Selon l'invention, et de manière surprenante, on ne joue sur aucun des paramètres de synthèse cités ci-dessus et l'on adopte une stratégie de synthèse totalement différente en utilisant dans le milieu réactionnel une espèce réactive qui vient bloquer la réaction de polymérisation sans affecter le rendement global de la réaction.

25 En outre, le premier procédé de préparation de l'invention permet de s'affranchir d'une étape du procédé du EP-B1-0 617 073 qui fait intervenir un composé silylé monohalogéné, ce qui induit des temps de réaction plus courts ainsi que des économies 30 substantielles de réactifs.

L'invention concerne également le produit durci susceptible d'être obtenu par traitement thermique à une température de 50 à 700°C du polymère décrit ci-dessus.

5 Ce produit durci a généralement, selon l'invention, une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 5000 et une masse moléculaire moyenne en poids de 600 à 10 000.

10 Enfin, l'invention a également trait à une matrice pour composite comprenant le polymère décrit plus haut.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre donnée à titre illustratif et non limitatif en faisant référence au dessin joint dans lequel :

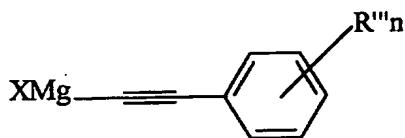
15 la figure 1 est un graphique sur lequel a été portée la viscosité η des polymères selon l'invention (en mPa.s) en fonction de la température T (en °C) pour divers pourcentages molaires de limiteur de chaîne : 20% (courbe A), 30% (courbe B), 40% (courbe C) et 50%
20 (courbe D).

De manière détaillée, le premier procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène ethynylène silylène) selon l'invention est sensiblement analogue à celui décrits dans le document EP-B1-25 0 617 073 à l'exception toutefois de l'incorporation dans ce mélange conformément à l'invention d'un agent limiteur de chaîne, du traitement final des polymères et éventuellement du rapport molaire des réactifs organomagnésiens et dichlorosilane. On pourra donc, 30 relativement aux conditions de ce procédé, se référer à

ce document EP-B1-0 617 073 qui est incorporé à la présente à titre de référence.

Les réactifs de Grignard de formule (IV) mis en jeu dans le premier procédé de préparation selon 5 l'invention sont notamment ceux décrits dans le document EP-B1-0 617 073 aux pages 5 à 7 (Formules (3) et (8) à (20)).

L'agent limiteur de chaîne de formule (V) peut être un composé organomagnésien monoacétylénique de 10 formule :



15 R'', X et n' ont déjà été définis ci-dessus.

Des exemples du monohalogénosilane sont donnés dans le brevet EP-B1-0 617 073 à la page 9 (formule (5)).

Des exemples des composés monoacétyléniques dont 20 sont issus les organomagnésiens monoacétyléniques (V) sont les suivants : phénylacétylène, 4-éthynyltoluène 4-éthynylbiphényle, 1-éthynyl 4-méthoxybenzène.

Le mélange formé par le réactif de Grignard (IV) et le composé limiteur de chaîne répondant à la formule 25 ci-dessus est mis à réagir avec le dihalogénosilane de formule générale (VII).

Des exemples de tels dihalogénosilanes sont les dichlorosilanes décrits aux pages 7 à 9 du brevet EP-B1-0 617 093 et répondent notamment aux formules 30 (21) à (26) donnés dans ce document. Cependant, il est à noter que selon l'invention l'un des substituants de

ces dihalogénosilanes n'est pas obligatoirement H comme dans le brevet susmentionné.

Les conditions de la réaction de polymérisation telles que le solvant, la durée de la réaction, la 5 température, etc... (à l'exclusion du "post-traitement") sont sensiblement les mêmes que celles décrites dans le document EP-B1-0 617 073 auquel il est fait référence en particulier à la page 14. Les seules 10 différences dans cette étape de polymérisation proprement dite concernent l'addition d'un réactif supplémentaire limiteur de chaîne. Les conditions de la réaction sont par ailleurs sensiblement les mêmes.

Cependant et selon l'invention, de préférence, le rapport du nombre de fonction acétylénique par le 15 nombre de fonctions halogènes portées par le silane doit être le plus proche possible de 1, et de préférence de 0,9 à 1,1. Le rapport molaire de phénylacétylène par diéthynylbenzène est de préférence compris entre 0,01 et 1,5 et idéalement entre 0,25 et 1 20 (pourcentage de 1 à 60 %).

Ceci s'applique également au cas de la variante du premier procédé dans lequel le limiteur de chaîne est un monohalogénosilane.

Selon l'invention, suite à la réaction de 25 polymérisation, on effectue une étape finale d'hydrolyse, on s'affranchit donc d'une étape par rapport au procédé analogue de l'art antérieur en particulier dans le cas où le limiteur de chaîne est un organomagnésien.

30 En effet, dans le document EP-B1-0 617 073 on réalise un post-traitement du polymère déjà préparé,

dont la masse moléculaire est figée, par un monohalogénosilane puis une hydrolyse. Il est à noter que dans ce cas le monohalogénosilane ne joue pas le rôle de limiteur de chaîne puisqu'il n'est pas au contraire de la présente invention inclus dans le mélange réactionnel de départ et que son action n'a aucune influence sur la masse moléculaire du polymère.

Selon l'invention, en fin de réaction, le polymère est hydrolysé par un volume par exemple de 0,1 à 50 ml par gramme de polymère d'une solution acide par exemple environ 0,01 à 10 N d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique.

Le solvant idéal est le tétrahydrofurane. Dans ce cas, le mélange réactionnel est alors décanté et le solvant de la phase organique est substitué par un volume par exemple de 0,1 à 100 ml par gramme de polymère et idéalement de 1 à 10 ml par gramme de polymère par tout type de solvant non miscible à l'eau, tels que le xylène, toluène, benzène, chloroforme, dichlorométhane ou alcane à plus de 5 carbones. Dans le cas d'une réaction conduite dans un solvant non miscible à l'eau, cette étape peut être supprimée. La phase organique est alors lavée par exemple de 1 à 5 fois et de préférence 2 à 3 fois avec un volume d'eau par exemple de 0,1 à 100 ml par gramme de polymère et idéalement de 1 à 10 ml par gramme de polymère, de façon à neutraliser la phase organique et d'en extraire toutes les impuretés telles que les sels de magnésium et d'halogènes. Le pH de la phase organique doit être de préférence compris entre 5 et 8 et idéalement entre 6,5 et 7,5. Après évaporation du solvant, le polymère

est séché sous un vide compris entre 0,1 et 500 mbars sous une température comprise entre 20 et 150°C pendant un temps compris entre 15 minutes et 24 heures.

Le second procédé de préparation des polymères de 5 formule (I) est un procédé faisant appel à une déhydrogénération en présence d'un oxyde basique de métal.

Un tel procédé ne diffère du procédé analogue décrit dans les documents [1] et [4] ainsi que dans le 10 document EP-B1-0 617 073 que par le fait qu'un agent limiteur de chaîne est ajouté au mélange réactionnel. Le mélange réactionnel comprend un composé de formule (X) par exemple : 1,3-diéthylbenzène et un agent limiteur de chaîne qui dans ce second procédé est un 15 monoacetylénique (XI) analogue à celui déjà décrit plus haut pour le premier procédé.

Le mélange des composés (IX) et de l'agent limiteur de chaîne réagit avec un dihydrosilane de formule (XII).

20 L'oxyde de métal basique utilisé est de préférence choisi parmi les oxydes de métaux alcalins, alcalino-terreux, les oxydes de lanthanides, les oxydes de scandium, yttrium, thorium, titane, zirconium, hafnium, cuivre, zinc, cadmium et leurs mélanges.

25 Des exemples de tels oxydes sont donnés dans le document EP-B1-0 617 073 aux pages 16 et 17 auxquels il est fait ici explicitement référence. Ces oxydes peuvent être soumis à un traitement d'activation tel que décrit dans le brevet EP-B1-0 617 073.

30 Les produits durcis préparés par traitement thermique des polymères selon l'invention sont par

exemple produits en faisant fondre ce polymère ou en le dissolvant dans un solvant adéquat, puis en le mettant éventuellement sous la forme voulue et en le chauffant dans une atmosphère gazeuse d'air, d'azote ou de gaz 5 inerte tel que l'argon ou l'hélium.

La température du traitement va en général de 50 à 700°C, de préférence de 100 à 400°C et de préférence encore de 150 à 350°C, et le chauffage est réalisé généralement pendant une durée d'une minute à 100 10 heures.

La réaction de durcissement peut éventuellement être conduite en présence d'un agent durcissant et le polymère selon l'invention peut aussi être mélangé avec d'autres résines ou polymères.

15 Du fait de la structure analogue des polymères selon l'invention et des polymères du document EP-B1-0 617 073, leur procédé de durcissement est sensiblement identique et l'on pourra se reporter à ce document page 17 pour plus de détails.

20 La préparation de composites à matrice organique comprenant le polymère de l'invention est détaillée ci-après :

25 L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif :

Exemple 1 : Préparation du poly(diphénylsilylène éthynylène phénylène éthynylène) à terminaison de chaîne de type acétylène aromatique avec 20% molaire de limiteur de chaîne

5 Dans un ballon tricol de 1 litre placé sous argon, et contenant 6,4 g (263 mmol) de magnésium en poudre en suspension dans 100 ml de THF anhydre, 25,88 g (257 mmol) de bromoéthane en solution dans 100 ml de THF anhydre sont introduits goutte à goutte de façon à
10 entretenir le reflux.

Le reflux est maintenu pendant une heure après la fin de l'ajout. Un mélange de 12,67 g (100,6 mmol) de 1,3-diéthynylbenzène et 2,56 g (25,1 mmol) de phénylacétylène en solution dans 100 ml de THF anhydre
15 sont alors introduits goutte à goutte et laissés sous agitation et sous reflux pendant une heure.

20 28,6 g (113 mmol) de dichlorodiphénylsilane en solution dans 100 ml de THF anhydre sont alors introduits goutte à goutte sous reflux. La solution est alors laissée sous agitation et reflux pendant une heure. Le polymère ainsi formé est alors hydrolysé par ajout de 50 ml d'acide chlorhydrique à 35% en masse en solution dans 100 ml d'eau. Le milieu réactionnel est
25 séparé en deux fractions, l'une aqueuse, l'autre organique. La phase aqueuse subit alors un changement de solvant, le THF étant substitué par 200 ml de chloroforme. Le polymère en solution dans le chloroforme est alors lavé trois fois par 100 ml d'eau. La solution organique est ensuite déshydratée par le
30 passage sur un lit de sulfate de magnésium. Le polymère est alors obtenu par évaporation du solvant. Le

polymère est finalement purifié par séchage sous 0,4 mbar à 20°C. On obtient ainsi 28,5 g (rendement de 80%) de polymère qui se présente sous forme d'une huile jaune.

5 La masse moléculaire moyenne en nombre de ce composé est de 1515 pour une masse moyenne en masse de 3257 (polydispersité de 2,15). Ces masses ont été déterminées par GPC à partir d'un étalonnage en polystyrène.

10 La viscosité de ce polymère est de 950 mPa.s à 130°C, 720 mPa.s à 140°C et de 550 mPa.s à 150°C.

Exemple 2 : Préparation du poly(diphénylsilylène éthynylène phénylène éthynylène) à terminaison de 15 chaîne de type acétylène aromatique avec 30% molaire de limiteur de chaîne

Les conditions opératoires sont identiques à celle de l'expérience n°1, à l'exception des quantités d'acétyléniques, qui sont respectivement de 11,72 g (93,05 mmol) et 3,91 g (39,88 mmol) pour le diéthynylbenzène et le phénylacétylène. On obtient ainsi 27,5 g (rendement de 77%) de polymère qui se présente sous forme d'une huile jaune.

25 La masse moléculaire moyenne en nombre de ce composé est de 1297 pour une masse moyenne en masse de 2302 (polydispersité de 1,77). Ces masses ont été déterminées par GPC à partir d'un étalonnage en polystyrène.

30 La viscosité de ce polymère est de 750 mPa.s à 110°C, 510 mPa.s à 120°C, 350 mPa.s à 130°C et 300 mPa.s à 140°C.

Exemple 3 : Préparation du poly(diphénylsilylène
éthynylène phénylène éthynylène) à terminaison de
chaîne de type acétylène aromatique avec 40% molaire de
5 limiteur de chaîne

Les conditions opératoires sont identiques à celle de l'expérience n°1, à l'exception des quantités d'acétyléniques, qui sont respectivement de 10,68 g (84,75 mmol) et 5,76 g (56,5 mmol) pour le 10 diéthynylbenzène et le phénylacétylène. On obtient ainsi 29,5 g (rendement de 83%), de polymère qui se présente sous forme d'une huile jaune.

La masse moléculaire moyenne en nombre de ce composé est de 1070 pour une masse moyenne en masse de 15 1900 (polydispersité de 1,78). Ces masses ont été déterminées par GPC à partir d'un étalonnage en polystyrène.

La viscosité de ce polymère est de 570 mPa.s à 20 80°C, 330 mPa.s à 90°C, 190 mPa.s à 100°C, 135 mPa.s à 110°C et 100 mPa.s à 120°C, 90 mPa.s à 130°C et 80 mPa.s à 140°C.

Exemple 4 : Préparation du poly(diphénylsilyne
éthynylène phénylène éthynylène) à terminaison de
25 chaîne de type acétylène aromatique avec 50% molaire de
limiteur de chaîne

Les conditions opératoires sont identiques à celle de l'expérience n°1, à l'exception des quantités d'acétyléniques, qui sont respectivement de 9,49 g (75,33 mmol) et 7,68 g (75,33 mmol) pour le 30 diéthynylbenzène et le phénylacétylène. On obtient

ainsi 28 g (rendement de 79%) de polymère qui se présente sous forme d'une huile jaune.

La masse moléculaire moyenne en nombre de ce composé est de 878 pour une masse moyenne en masse de 5 1470 (polydispersité de 1,67). Ces masses ont été déterminées par GPC à partir d'un étalonnage en polystyrène.

La viscosité de ce polymère est de 450 mPa.s à 70°C, 250 mPa.s à 80°C, 150 mPa.s à 90°C, 100 mPa.s à 10 100°C et 70 mPa.s à 110°C.

A partir des résultats des exemples 1 à 4, il est possible d'établir une corrélation entre le taux de limiteur de chaînes et la viscosité du polymère. Sur la 15 figure 1 a été portée la viscosité η (en mPa.s) en fonction de la température T (en °C) des poly(diphénylsilylène éthynylène phénylène éthynylène) selon l'invention à terminaison de chaîne de type acétylène aromatique préparées par le procédé selon 20 l'invention conformément aux exemples 1 à 4 avec différents taux de limiteur de chaînes. Les courbes A, B, C et D se rapportent respectivement à des taux de limiteur de chaîne de 20%, 30%, 40% et 50% molaires.

Exemple 5 : Synthèse à partir d'un oxyde métallique, selon le second procédé de préparation selon l'invention, du poly(diphénylsilylène éthynylène phénylène éthynylène) à terminaison de chaîne de type acétylène aromatique avec 20 % molaire de limiteur de chaîne

Dans un ballon tricol de 1 litre placé sous argon, et contenant 20 g (0,5 mol) d'oxyde de magnésium en poudre en suspension dans 100 ml de toluène anhydre, un 10 mélange de 12,67 g (100,6 mmol) de 1,3-diéthynylbenzène, de 2,56 g (25,1 mmol) de phénylacétylène, et de 20,6 g (113 mmol) de diphénylsilane en solution dans 100 ml de toluène anhydre est introduit goutte à goutte et laissé sous 15 agitation à 30°C pendant deux heures, puis à 40°C pendant 1 heure, puis à 50°C pendant 1 heure, puis à 60°C pendant 1 heure, puis à 80°C pendant 1 heure. La solution est alors filtrée, puis le solvant évaporé. On recueille alors 27,5 (80 % de rendement) d'un polymère 20 se présentant sous forme d'huile.

La masse moléculaire moyenne en nombre de ce composé est de 1 312 pour une masse moyenne en masse de 3 827 (polydispersité de 2,91). Ces masses ont été déterminées par GPC à partir d'un étalonnage en 25 polystyrène.

La viscosité de ce polymère est de 1 050 mPa.s à 130°C et de 650 mPa.s à 150°C.

Exemple 6 : Préparation d'un composite
carbone/poly(diphénylsilylène éthynylène phénylène
éthynylène)

Le poly(diphénylsilylène éthynylène phénylène
5 éthynylène) utilisé est celui de l'exemple 3.

Le composite est obtenu par imprégnation à 130°C
d'un empilement de 30 plis de tissus de carbone. Le
sandwich ainsi constitué est placé en étuve sous une
pression de 2 bars pour réticulation.

10 Le cycle utilisé est le suivant : de 130 à 250 à
10°C/min., puis 30 min. à 250°C, puis de 250 à 25°C à
10°C/min. On obtient alors un composite durci de
densité 1,5.

REFERENCES

[1] « New Highly Heat-Resistant Polymers containing Silicon : Poly(silyleneethynylene) and Poly(ethynylene)s » par ITOH M., INOUE K., IWATA K., MITSUZUKA M. et KAKIGANO T., *Macromolecules*, 1997, 30, pp. 694 - 701.

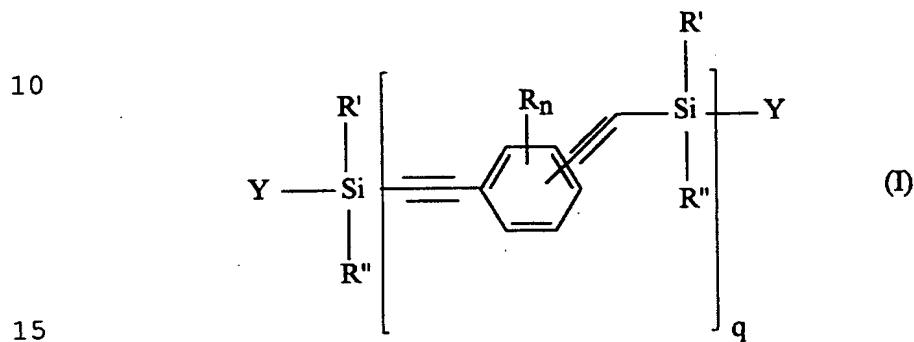
[2] CORRIU Robert J. P. et al., *Journal of polymer science : Part C : Polymer Letters*, 1990, 28, pp. 431 - 437.

[3] « Copper (I) chloride catalyzed cross dehydrocoupling reactions between silanes and ethynyl compounds. A new method for the copolymerization of silanes and alkynes » par Liu H. Q. ; HARROD J. F. *The Canadian Journal of Chemistry*, 1990, vol. 68, pp. 1 100 - 1 105.

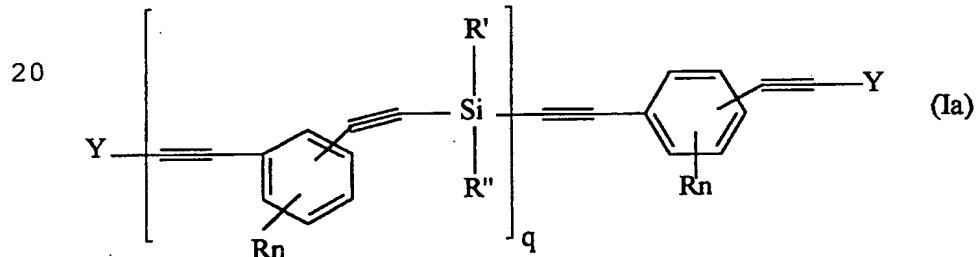
[4] « A novel synthesis and extremely high Thermal stability of Poly[(phenylsilylene)-(ethynylene-1,3-phenylene)ethynylene] » par ITOH M., INOUE K., IWATA K., MITSUZUKA M., KAKIGANO T. ; *Macromolécules*, 1994, 27, pp. 7 917 - 7 919.

REVENDICATIONS

1. Polymère de poly(éthynylène phénylène
éthynylène silylène) de masse moléculaire déterminée,
5 dans lequel ledit polymère porte en bout de chaîne des
groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit
polymère répondant à la formule (I) suivante :



ou à la formule (Ia) suivante :



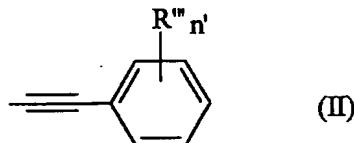
dans lesquelles le groupe phénylène du motif répétitif
central peut être dans la forme o, m ou p, R représente
un atome d'halogène tels que F, Cl, Br et I, un groupe
alkyle (linéaire, ramifié ou cyclique) ayant de 1 à 20
30 atomes de carbone tel que méthyle, éthyle, propyle,
butyle, cyclohexyle, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20

atomes de carbone tel que méthoxy, éthoxy, propoxy, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone tel qu'un groupe phénoxy, un groupe phénoxy substitué ayant de 6 à 20 atomes de carbone tel que le groupe 5 3,5-diméthylphénoxy, un groupe alcényle (linéaire, ramifié ou cyclique) ayant de 2 à 20 atomes de carbone tel que vinyle, allyle, cyclohexényle, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone tel que éthynyle, propargyle et phényléthynyle, un groupe 10 aromatique ayant de 6 à 20 atomes de carbone tel que phényle, tolyle, et mésityle, un groupe amino, un groupe amino disubstitué ayant de 2 à 20 atomes de carbone tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino ou un groupe 15 silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium tel que silyle, disilanyle ($-Si_2H_5$), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle, un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes 20 tels que F, Cl, Br et I, des groupes alcoxy tels que méthoxy, éthoxy et propoxy, des groupes aryloxy tels qu'un groupe phénoxy, des groupes phénoxy substitués, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 25 et q est un nombre entier de 1 à 40 ; R' et R" qui peuvent être identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 30 atomes de carbone ou un groupe aromatique ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes

d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R' et R'' pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alcoxy, des groupes aryloxy, des groupes phénoxy, des groupes phénoxy substitués, des groupes 5 amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, Y représente un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne.

2. Polymère de la formule (I) selon la 10 revendication 1, dans laquelle Y représente un groupe de formule (II) :

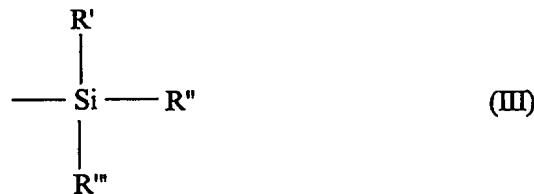
15



dans laquelle R'' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la 20 même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier.

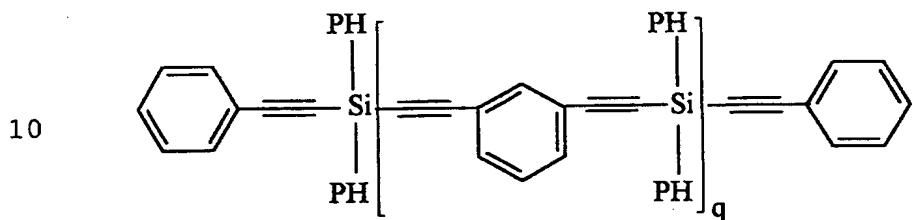
3. Polymère de la formule (Ia) selon la revendication 1, dans laquelle Y représente un groupe 25 de formule (III) :

30



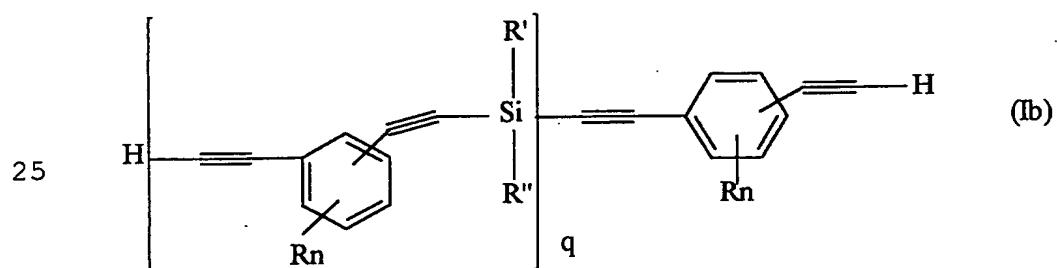
dans laquelle R', R'' et R''' qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà donnée dans la revendication 1.

5 4. Polymère selon la revendication 1 répondant à la formule suivante :



où q est un nombre entier de 1 à 40 et PH représente un 15 groupe phényle.

5. Polymère de masse moléculaire déterminée selon la revendication 1, susceptible d'être obtenu par hydrolyse d'un polymère de formule (Ia) et répondant à 20 la formule (Ib) suivante :



30 dans laquelle R, R', R'', n et q ont la signification déjà donnée dans la revendication 1.

6. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le rapport molaire des groupes Y de bout de chaîne aux motifs répétitifs éthylénènephénylène éthyndénènè silylène est de 0,01 à 5 1,5, de préférence de 0,25 à 1.

7. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la proportion molaire des groupes Y de bout de chaîne est de 1 à 60 %, de 10 préférence de 20 à 50 %

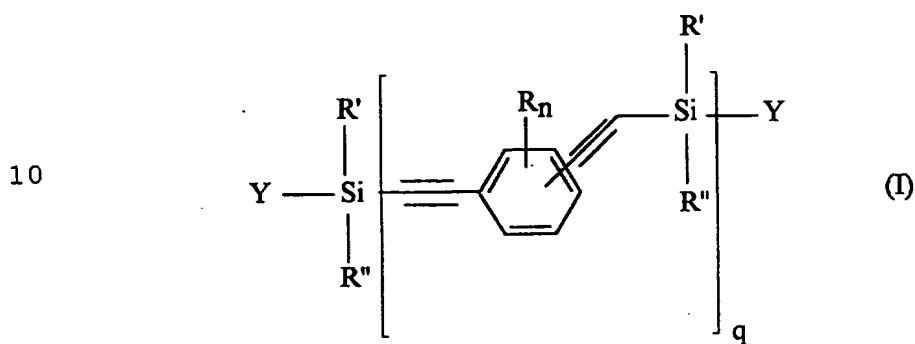
8. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 5000.

15 9. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ayant une masse moléculaire moyenne en poids de 600 à 10 000.

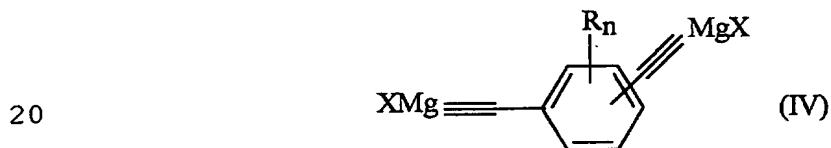
20 10. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ayant une viscosité de 0,1 à 1000 mPa.s.

25 11. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ayant une température de transition vitreuse Tg de - 150 à + 10°C.

12. Procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) de masse moléculaire déterminée portant en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (I) de la revendication 1 :



15 ledit procédé comprenant la réaction d'un mélange, d'un réactif de Grignard de formule générale (IV) :

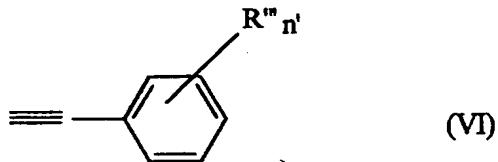


25 dans laquelle le groupe phénylène peut être dans la forme o, m ou p, et R et n ont la signification déjà donnée dans la revendication 1 pour la formule (I) et X représente un atome d'halogène tel que Cl, Br ou I, et d'un agent limiteur de chaîne de formule :



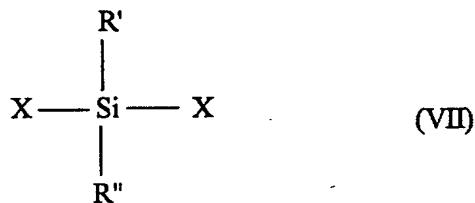
X ayant la signification déjà donnée ci-dessus, et Y est un groupe choisi parmi les groupes de formule :

5



10 dans laquelle R'' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier ;
 avec un dihalogénure de formule générale (VII) :

15



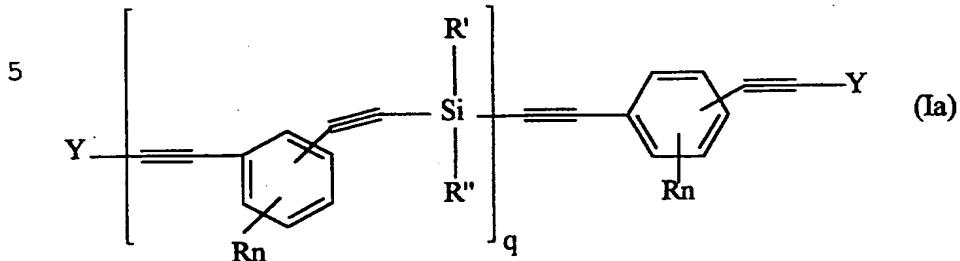
20

dans laquelle R' et R'' identiques ou différents ont la signification déjà donnée dans la revendication 1 et X a la signification déjà indiquée ci-dessus, en présence d'un solvant aprotique, et une étape d'hydrolyse, pour 25 donner le polymère final de formule (I).

13. Procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) de masse moléculaire déterminée portant en bout de chaîne des 30 groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit

45

polymère répondant à la formule (Ia) de la revendication 1 :



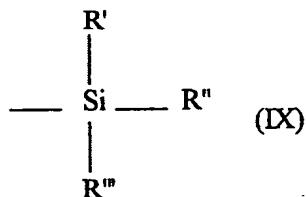
10

ledit procédé comprenant la réaction d'un réactif de GRIGNARD de formule générale (IV) tel que défini dans la revendication 12, et du mélange d'un agent limiteur de chaîne de formule :

15



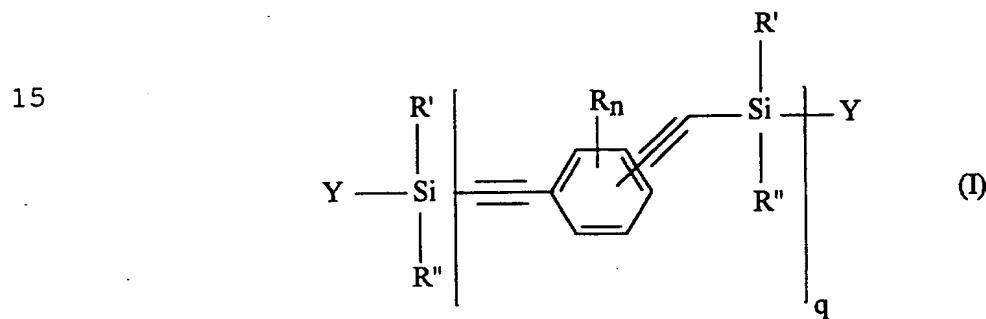
20 dans laquelle X représente un atome d'halogène tel que Cl, Br ou I et Y est choisi parmi les groupes de formule :



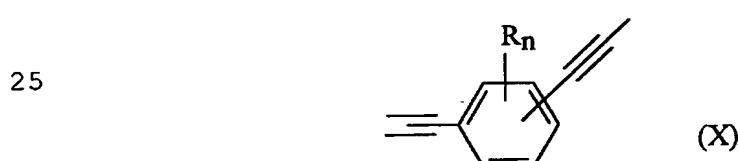
dans laquelle R' , R'' et R''' identiques ou différents, ont la signification déjà donnée dans la revendication 1, et d'un dihalogénure de formule générale (VII), en 30 présence d'un solvant aprotique, pour donner le polymère final de formule (Ia).

14. Procédé selon la revendication 13, comprenant, en outre, une étape finale d'hydrolyse, moyennant quoi on obtient le polymère de formule (Ib) selon la 5 revendication 5.

15. Procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) de masse moléculaire déterminée portant en bout de chaîne des 10 groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (I) de la revendication 1 : 20



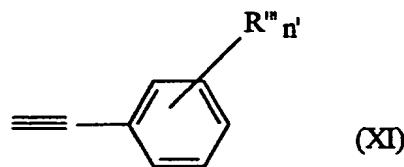
20 ledit procédé comprenant la réaction d'un mélange d'un composé de formule (X) :



30 dans laquelle le groupe phénylène peut être dans la forme o, m, ou p et R et n ont la signification déjà

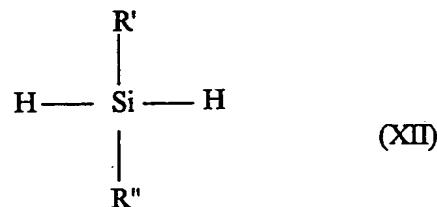
donnée dans la revendication 1 pour la formule (I), et d'un agent limiteur de chaîne de formule (XI) :

5



10 dans laquelle R''' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier avec un composé de formule (XII) :

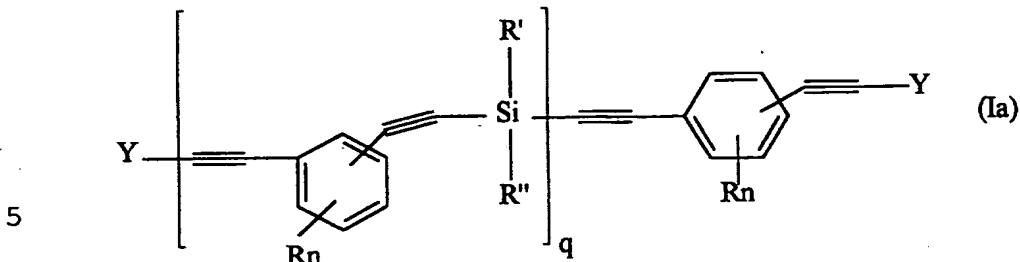
15



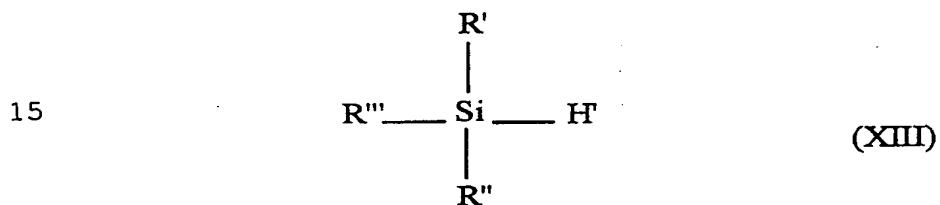
20 dans laquelle R' et R'' qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà donnée dans la revendication 1, en présence d'un oxyde de métal basique pour donner le composé final de formule (I).

25

16. Procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) de masse moléculaire déterminée, portant en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (Ia) de la revendication 1 :



ledit procédé comprenant la réaction d'un composé de formule (X) déjà défini dans la revendication 15, avec 10 un mélange d'un agent limiteur de chaîne (monohydrosilane) de formule (XIII) :



20 dans laquelle R', R'', R''' identiques ou différents, ont la signification déjà donnée dans la revendication 1 et d'un composé de formule (XII) déjà défini dans la revendication 15, en présence d'un oxyde de métal basique pour donner le composé final de formule (Ia).

25 17. Procédé selon la revendication 16, comprenant, en outre, une étape finale d'hydrolyse, moyennant quoi, on obtient le polymère de formule (Ib) selon la revendication 5.

30 18. Procédé selon la revendication 12 ou la revendication 15, dans lequel le pourcentage molaire de

l'agent limiteur de chaîne dans le mélange de composés diacétylénique de formule (IV) ou (X) et de limiteur de chaîne est de 1 à 60 %, de préférence de 20 à 50%.

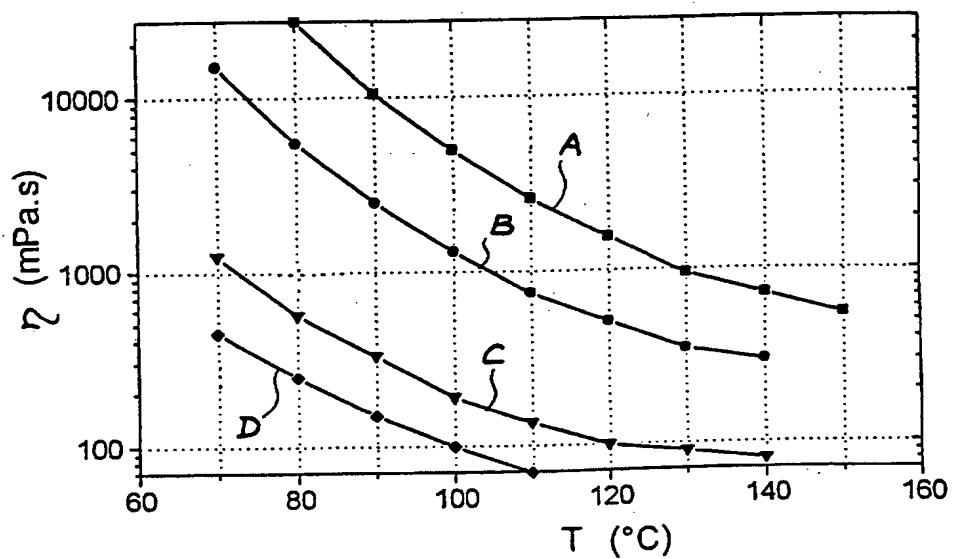
5 19. Produit durci susceptible d'être obtenu par traitement thermique à une température de 50 à 700°C du polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

10 20. Produit durci selon la revendication 19 ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 5000.

15 21. Produit durci selon l'une quelconque des revendications 19 et 20 ayant une masse moléculaire moyenne en poids de 600 à 10 000.

22. Matrice pour composite comprenant le polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

1/1



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 580973
FR 9911583

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D, X	EP 0 617 073 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 28 septembre 1994 (1994-09-28) * revendications 1,2,4-11 * * page 4, ligne 29 - ligne 46 * * page 9, ligne 35 - ligne 55 * * page 23; exemple 8 *	1,3,13, 19-22
A	US 5 243 060 A (BARTON THOMAS J ET AL) 7 septembre 1993 (1993-09-07) * revendications 1-4 * * colonne 3, ligne 28 - colonne 4, ligne 29 * * colonne 55, ligne 46 - ligne 68 * * colonne 6, ligne 56 - colonne 8, ligne 11 *	1
A,D	ITOH M ET AL: "NEW HIGHLY HEAT-RESISTANT POLYMERS CONTAINING SILICON: POLY (SILYLENEETHYNYLENEPHENYLENEETHYNYLENE)" MACROMOLECULES, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, vol. 30, no. 4, 24 février 1997 (1997-02-24), pages 694-701, XP000680700 ISSN: 0024-9297	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 janvier 1999 (1999-01-29) & JP 10 273535 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 13 octobre 1998 (1998-10-13) * abrégé *	1
2		
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
25 mai 2000		Depijper, R
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		